

Chlor nach der Treadwellschen Methode durchweg um 0,7% zu niedrig sind. Die Behauptung Offerhaus' bezüglich der Chloratbildung erscheint hierdurch bestätigt. Da jedoch der Fehler der Treadwellschen Methode ein nahezu konstanter ist, so ist letztere ohne weiteres verwendbar, wenn man die nötige Korrektur anbringt, d. h., wenn man zu dem ermittelten Chlorgehalt die fehlenden 0,7% Chlor addiert. Sie hat vor der Offerhaus'schen den Vorteil, daß sie einfacher, rascher und billiger ist¹⁾.

Unsere neuerdings ausgeführten Versuche nach Treadwells alter Methode sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Bestimmung von Cl und CO₂ durch Absorption mit 5%iger NaOH.

| %-Gehalt an Cl durch Titration gef. | %-Gehalt an Cl durch Absorption gef. | Differenz in % | %-Gehalt an CO ₂ angewandt | %-Gehalt an CO ₂ aus d. Differenz gef. |
|-------------------------------------|--------------------------------------|----------------|---------------------------------------|---|
| 93,61 | 94,27 | —0,66 | 4,99 | 5,65 |
| 93,52 | 94,25 | —0,73 | 4,98 | 5,71 |
| 93,66 | 94,57 | —0,91 | 4,98 | 5,89 |
| 93,36 | 94,12 | —0,76 | 4,99 | 5,75 |

Die Menge Chlor, die durch Titration gefunden wird, ist also infolge der Bildung von Chlorat neben Hypochlorit im Mittel um 0,77% zu gering. Diese Zahlen stimmen mit der Angabe Steiners (l. c.) überein, daß diese Methode Resultate gibt, die im Durchschnitt 0,7% zu niedrig sind.

Neubestimmung der Dichte des Chlorgases.

Von F. P. TREADWELL und W. A. K. CHRISTIE.
(Eingeg. d. 22./9. 1905.)

Beim Durchlesen der vorstehenden Arbeit wird aufgefallen sein, daß wir das Volumen des Chlors aus dem Gewicht, d. i. aus der zur Titration desselben verbrauchten Anzahl Kubikzentimeter der $\frac{1}{10}$ -n. Arsenitlösung durch Multiplikation mit 1,1015 berechneten, während Treadwell ursprünglich den Faktor 1,1195 angegeben hatte. Die letztere Zahl ist viel zu hoch gegriffen und würde, wenn auf die obigen Analysen angewendet, trotz Chlo-

ratbildung, viel zu hohe Werte liefern. So würde z. B. der erste Versuch statt 93,61% Chlor 95,14% ergeben haben.

Der Grund hiervon ist folgender. Da die kritische Temperatur des Chlorgases sehr hoch ist, nämlich +146°, so ist das luftförmige Chlor kein Gas, sondern ein Dampf und gehorcht infolgedessen den Gay-Lussac'schen und Boyle'schen Gesetzen nicht mehr genau. Um daher aus einem gegebenen Gewichte Chlor das zugehörige Volumen bei gegebener Temperatur und gegebenem Druck berechnen zu können, muß man von der Dichte des Chlordampfes bei dieser Temperatur ausgehen. Nun ist aber die Dichte des Chlordampfes bei gewöhnlicher Temperatur durchaus nicht in befriedigender Weise ermittelt¹⁾, und Dichtebestimmungen bei 10° liegen, unseres Wissens, überhaupt nicht vor. Wir waren daher gezwungen, die Dichte des Chlordampfes bei diesen Temperaturen selbst zu bestimmen.

Das Chlor war aus Salzsäure und Kaliumdichromat, wie oben angegeben, bereitet worden. Es war vollständig frei von Chlorwasserstoff, denn als ein größeres Volumen davon von neutraler Jodkaliumlösung absorbiert, und das ausgeschiedene Jod mit neutraler Natriumthiosulfatlösung titriert wurde, reagierte die Lösung neutral; dagegen war es etwas lufthaltig, was, wie wir weiter unten zeigen werden, ohne Belang ist.

Wir verfahren im wesentlichen nach Bunsen. Es wurden zwei Glas-kugeln (Figur) von exakt gleichem Volumen und Gewicht hergestellt. Das Volumen, einschließlich Hahnfüllung, war durch Auswägen mit reinstem, frisch destilliertem Quecksilber²⁾ zu 393,80 ccm ermittelt worden. Beide Kugeln wurden in der Art in einen Thermostaten gebracht, daß nur die Hähne herausragten, und mehrere Stunden lang ein trockener und kohlendioxidfreier Luftstrom durchgeleitet (die Luft trat bei Hahn A ein und bei B aus), dann bei B ein Chlorcalciumrohr angebracht und Hahn A geschlossen. Nach 10 Minuten wurde Hahn B geschlossen und die beiden Kugeln gegeneinander gewogen.

Nun wurde die eine Kugel mit Chlor gefüllt. Während sie in aufrechter Stellung gehalten wurde, leitete man zwei Stunden lang Chlorgas von unten hindurch, dann wurde die Kugel wieder in den Thermostaten gebracht, und wiederum Chlor durchgeleitet, bis das Thermometer die gewünschte konstante Temperatur anzeigte, worauf beide Hähne geschlossen wurden. Nach ca. $\frac{1}{4}$ Stunde versah man beide Kugeln mit einer Chlorcalciumröhre, öffnete den Hahn einen Augenblick, schloß ihn, wartete eine Minute lang, bis sich die infolge der Druckänderung entstehende Temperaturschwankung ausgeglichen hatte, und öffnete wieder einen Moment. Die Kugeln wurden dann geschlossen und nach Notierung von Temperatur und Druck gewogen.

²⁾ Vgl. Ostwald-Luther, Physikochemische Messungen 1902, S. 131.

1) Bisher ermittelte Dichte des Chlors.

| Chemiker | Temperatur | Dichte (Luft = 1) |
|--|------------|-------------------|
| Gay-Lussac ¹⁾ | — | 2,47 |
| Bunsen ²⁾ | — | 2,4503 |
| Ludwig ³⁾ | 20° | 2,4807 |
| Jahn ⁴⁾ | 20° | 2,4821 |
| Leduc ⁵⁾ | 20° | 2,4865 |
| Leduc ⁶⁾ | 20° | 2,491 |
| Friedel und Krafft ⁷⁾ | 21° | 2,471 |
| Moissan ⁸⁾ | 0° | 2,490 |

¹⁾ Recherches Physicochimiques II, 125 (1811).

²⁾ Gasometrische Methoden, 2. Aufl., S. 378.

³⁾ Berl. Berichte 1, 232 (1868).

⁴⁾ Berl. Berichte 15, 1242 (1882).

⁵⁾ Compt. r. d. Acad. d. sciences 66, 968 (1893).

⁶⁾ Compt. r. d. Acad. d. sciences 75, 571 (1897).

⁷⁾ Compt. r. d. Acad. d. sciences 57, 301 (1888).

⁸⁾ Compt. r. d. Acad. d. sciences 88, 1198 (1903).

Da aber das Gas noch geringe Mengen Luft enthielt, so wurde das Chlor mit ausgekochter Natronlauge absorbiert und der zurückbleibende Gasrest (Luft) gemessen.

Aus diesen Daten berechnet sich, wie aus folgendem Beispiel ersichtlich ist, das Volumen und Gewicht des Chlors. Die zwei Kugeln A und B wurden mit trockener Luft bei gleicher Temperatur und gleichem Druck gefüllt und gewogen:

| | |
|---------------------------|-------------------|
| Links | Rechts |
| Kugel B + Luft + 0,0061 g | = Kugel A + Luft. |

Kugel A wurde nun mit Chlor, B mit Luft gefüllt, und zwar beide bei 20,3° und 728 mm Barometerstand, und wieder gewogen:

| | |
|----------------------------|--------------------|
| Links | Rechts |
| Kugel B + Luft + 0,6788 g. | = Kugel A + Chlor. |

Nach Absorption des Chlors durch Natronlauge betrug der feuchte Gasrest bei 12° und 728 mm Druck 1,50 cem, entsprechend 1,52 cem bei 20,3° im trockenen Zustande.

Es ergibt sich nun, da das Volumen beider Kugeln 393,80 cem ist:

1. A + 393,80 cem Luft = B + 393,3 cem Luft + 0,0061 g.
2. A + (393,80 - 1,52) cem Chlor + 1,52 cem Luft = B + 393,3 cem Luft + 0,6788 g.

Somit erhält man durch Subtraktion der Gleichung 1 von Gleichung 2:

$$392,28 \text{ cem Chlor} = 392,28 \text{ cem Luft} + 0,6727 \text{ g.}$$

Nun wiegt 1 cem Luft bei 20,3° und 728 mm Druck 0,0011527 g³⁾, folglich wiegen 392,28 cem Luft 0,0011527 · 392,28 = 0,4522 g.

392,28 cem Chlor wiegen daher: 0,4522 + 0,6727 = 1,1249 g, und die Dichte des Chlors bei 20,3° und 728 mm Druck (Luft von derselben Temperatur und demselben Druck = 1) ist:

$$\frac{1,1249}{0,4522} = 2,4876.$$

Nach dieser Methode wurden folgende Resultate gefunden:

| Temperatur | Druck | Dichte |
|------------|----------|--------|
| 20,3° | 732,9 mm | 2,487 |
| 20,3° | 732,2 mm | 2,489 |
| 20,3° | 728,0 mm | 2,488 |
| 9,9° | 731,7 mm | 2,491 |
| 10,0° | 719,0 mm | 2,488 |

Im Mittel ist also die Dichte des Chlors bei 20° und 730 mm **2,488**, bei 10° und 725 mm **2,489** und nach Moissan bei 0° = **2,490**.

Aus diesen Werten berechnet sich das Molekularvolumen des Chlors bei 0° und 760 mm Druck wie folgt:

1 cem trockene Luft von 20° und 760 mm Druck wiegt 0,00157 g, und da Chlor unter diesen Bedingungen 2,488 mal schwerer als die Luft ist, so wiegt 1 cem Chlor von 20° und 730 mm Druck: 0,00157 · 2,488 = 0,0028786 g. Nun nimmt 1 cem Chlor von 20° und 760 mm Druck (der Ausdehnungskoeffizient zu $\frac{1}{273}$ gesetzt)

$$\frac{730,273}{760,293} = 0,89496 \text{ cem}$$

ein und wiegt 0,0028786 g.

Ein Grammolekül Chlor nimmt also bei 0° und 760 mm Druck ein Volumen ein von:

$$0,0028786 : 0,89496 = 70,9 (\text{Cl}_2) : x$$

$$x = \frac{0,89496}{0,0028786} = 22042 \text{ cem}$$

1 cem $\frac{1}{10}$ -n. Lösung, entsprechend 0,003545 g Chlor, zeigt daher bei 0° und 760 mm **1,1021 cem Chlorgas** an.

War aber die Versuchstemperatur nicht wie oben 20°, sondern 10°, bei welcher die Dichte des Chlors 2,489 ist, so berechnet sich das Molekularvolumen des Chlors zu **22030** cem, so daß 1 cem $\frac{1}{10}$ -n. Lösung unter diesen Bedingungen **1,1015 cem Chlorgas** anzeigt.

Für 0° berechnet sich das Molekularvolumen zu 22020 cem. Da in dieser Arbeit fast alle Versuche zwischen 10—15° ausgeführt wurden, verwendeten wir bei unseren Berechnungen 1,1015 als Faktor für die $\frac{1}{10}$ -n. Lösung.

Über die im Kalisalzlager stattgefundenen Oxydation des Eisenchlorürs durch Wasserzersetzung unter Bildung von Wasserstoff¹⁾.

Von H. PRECHT-Neu-Staßfurt.

(Eingeg. d. 30./10. 1905.)

Bei dem Abteufen der Schächte im Kalisalzbergbau und bei der Aufschließung der Carnallitlagerstätten sind häufig brennbare Gase in großen Mengen angetroffen worden. Schon bei den ersten Arbeiten im königlich preussischen Salzbergwerk zu Staßfurt im Jahre 1860 zeigten sich explosive Gase, die in der Literatur als Kohlenwasserstoffgase bezeichnet worden sind. Ich hatte im Jahre 1879 in Neu-Staßfurt Gelegenheit, die Ausströmung großer Mengen brennbarer Gase zu beobachten und fand bei der Untersuchung, daß die Gase aus fast reinem Wasserstoff bestehen. Über die Bildung des Wasserstoffes habe ich in den Berichten der Deutschen chemischen Gesellschaft von 1879 (12, 557) und 1880 (13, 2326) eine Hypothese veröffentlicht, indem ich annahm, daß der Wasserstoff durch Oxydation des Eisenchlorürs infolge der Einwirkung auf das Kristallwasser des Carnallits entstanden sei. Die damals veröffentlichte Hypothese gab auch eine vollständige Aufklärung für die auffallende Erscheinung, daß in dem Carnallitlager das Eisenoxyd nur im Carnallit vorkommt, und daß der mit dem Carnallit innig durchwachsene Kieserit und die angrenzenden Schichten von Steinsalz eisenfrei sind. Diese Tatsache führt unbedingt zu der Annahme, daß das Eisen ursprünglich mit Carnallit chemisch verbunden war, und zwar in Form eines Doppelsalzes von Eisenchlorür-Chlorkalium. Oder man kann

³⁾ Landolt-Börnstein, Tabellen S. 14 (1894).

¹⁾ Mitteilung im Bezirksverein Sachsen und Thüringen am 8./10. 1905.